

Лекция 1

Основы химической термодинамики

- **Основные понятия химической термодинамики.**
- **Функции состояния системы.**
- **Первый закон термодинамики.**

ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

ОБУЧАЮЩАЯ: сформировать знания об основах химической термодинамики, первом законе термодинамики и законе Гесса.

РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ: содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

Основные понятия химической термодинамики

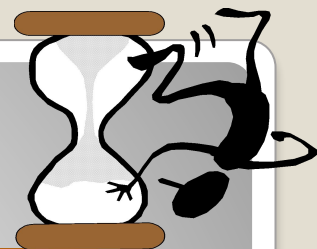


Термодинамика - это наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

Основные понятия и термины

Термодинамическая система (ТД система) - это любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц, в частности молекул, отделенных от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.





Часть объектов природы, не входящих в систему, называется средой.

Важными характеристиками системы являются масса вещества (m) и энергия (E или U).

Если система обменивается с окружающей средой энергией и массой, то она называется открытой.

Когда система обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой, ее называют закрытой.

Система которая не обменивается с окружающей средой массой и энергией в форме теплоты и работы называется изолированной.

Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой



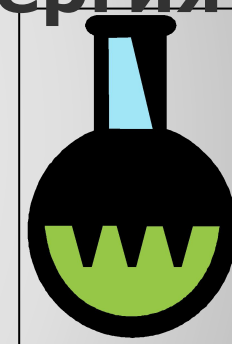
**Открытая
система
(живой
организм)**

↔ энергия
масса



**Закрытая
система
(запаянная
ампула
с
лекарство
м)**

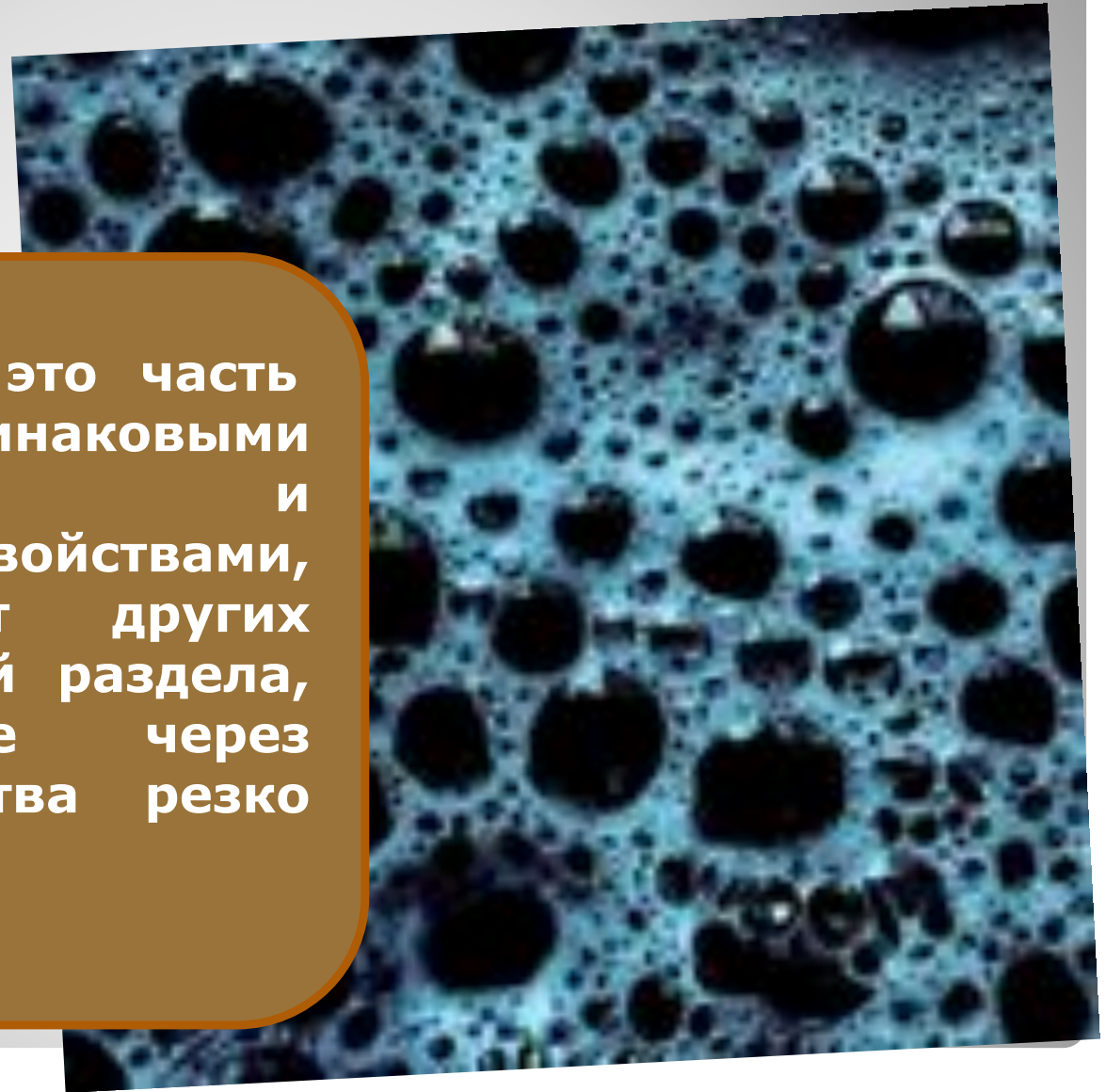
↔ энергия



**Изолирован
ная
система
(термос)**

Основные понятия химической термодинамики

Фаза - это часть системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами, отделенная от других частей границей раздела, при переходе через которую свойства резко меняются.



Основные понятия химической термодинамики

В зависимости от фазового состояния различают:

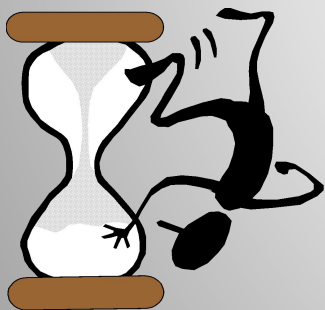


1. Гомогенные системы. Это системы, в которых все компоненты находятся в одной фазе, и в них отсутствуют границы раздела. Пример: растворы глюкозы, солей, кислот.

2. Гетерогенные системы. Они состоят из нескольких фаз, отделенных границей раздела. Пример: эритроциты - плазма крови, живой организм.

Основные понятия химической термодинамики

- Термодинамические параметры - это совокупность физических величин, определяющих состояние системы: температура (t), давление (p), объем (V), концентрация (c).
- **Функциональная зависимость термодинамических параметров выражается уравнением состояния.**
- Для газообразных систем эти параметры связаны между собой уравнением Менделеева – Клапейрона:



$$p \cdot V = n(x) \cdot R \cdot T,$$

$$n(x) = m(x) / M(x) \text{ [моль]}$$

$$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$p \cdot V = \frac{m(x)}{M(x)} \cdot R \cdot T$$

Термодинамические параметры называются стандартными, если они определяются при стандартных условиях.

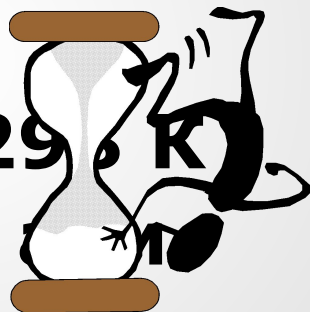
К стандартным условиям относят:

$$t = 25^{\circ}\text{C} \text{ или}$$

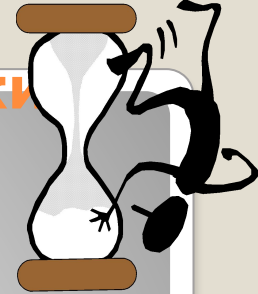
$$T = (t^{\circ}\text{C} + 273) = 298 \text{ K}$$

$$p = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$$

$$C(x) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$



Основные понятия химической термодинамики



В зависимости от того, какой из параметров состояния при протекании термодинамического процесса остается постоянным, различают следующие термодинамические процессы:

изотермический ($T = \text{const}$),

изобарный ($p = \text{const}$),

изохорный ($V = \text{const}$),

адиабатический ($Q = \text{const}$).

В термодинамике для определения изменения энергии системы пользуются различными энергетическими характеристиками, которые называются термодинамическими функциями состояния системы.



Функции состояния системы

К термодинамическим функциям системы относятся:

1. Внутренняя энергия (U).

2. Энтальпия (H).

3. Энтропия (S).

4. Энергия Гельмгольца (F).

5. Энергия Гиббса (свободная энергия) (G).

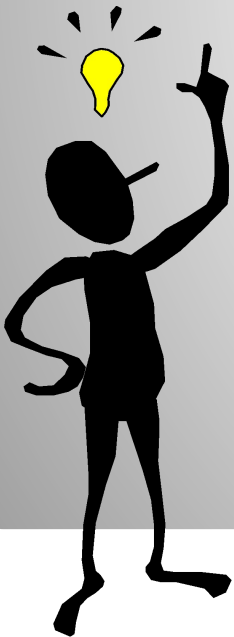
6. Химический потенциал (μ).



1. Внутренняя энергия (U)

Внутренняя энергия системы

складывается из кинетической энергии движения молекул или атомов, образующих систему, потенциальной энергии их взаимодействия и внутримолекулярной энергии.



Внутренняя

энергия (U):

Абсолютное значение внутренней энергии измерить невозможно, поэтому измеряют ее приращение:



$$\Delta U_{\text{системы}} = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

Бесконечно малое изменение U является полным дифференциалом dU .

Внутренняя энергия есть функция состояния системы, приращение которой (ΔU) равно теплоте, поступающей в систему при изохорном процессе ($\Delta V = \text{const}$).



$\Delta U = Q_v$, где Q_v - теплота изохорного процесса.

ΔU - кДж/моль или кДж· моль⁻¹



Единицы измерения энергии:

Джоуль =

Дж

Так как Дж очень маленькая величина, обычно используют кДж.

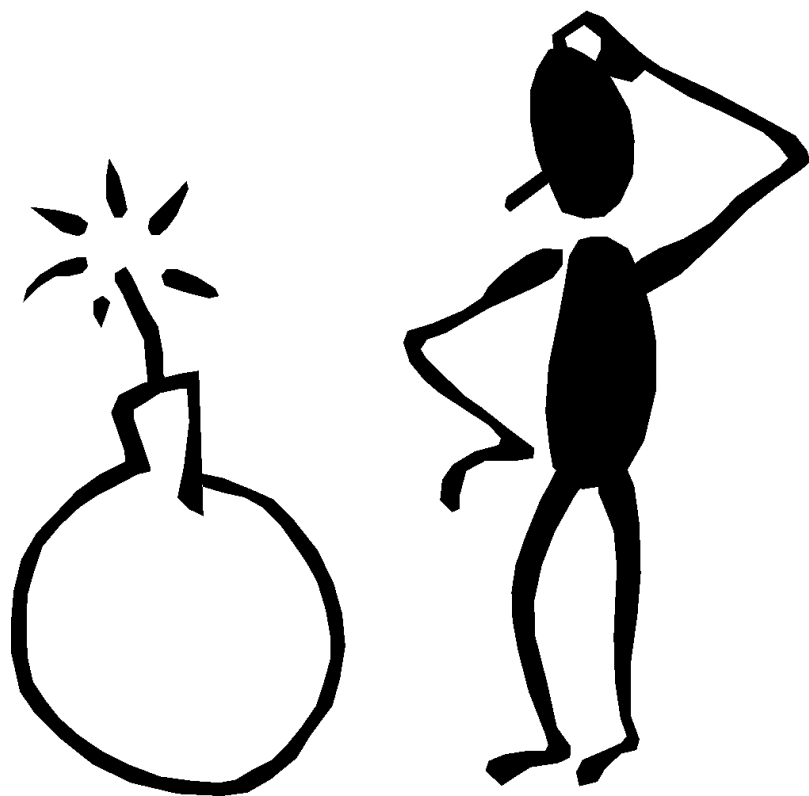
**калория = кал 1 кал =
4.184 Дж**

$$\frac{1 \text{ кал}}{4.184} \\ \text{Дж}$$



Коэффициент пересчета!

Первый закон термодинамики



Первый закон термодинамики является постулатом: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта. Большая роль в обобщении эмпирического опыта при открытии закона принадлежит Г.К. Гессу, Р. Майеру, Джоулю, Гельмгольцу.

Теплота и работа: приращение внутренней энергии

$$\pm Q = \Delta U$$

$\pm W$

Работа, совершаемая системой (+)
или (-) над системой.

Внутренняя энергия системы
Теплота получаемая (+)
или отданная (-)
системой.

Теплота (Q) - форма передачи энергии, посредством хаотического столкновения частиц соприкасающихся систем, системы и среды.

$$Q = C \cdot \Delta T \text{ [Дж]}, \text{ где}$$

C - молярная теплоемкость [Дж моль/К].

Первый закон термодинамики

Работа (W) - форма передачи энергии от системы в окружающую среду или другой системе, посредством упорядоченного взаимодействия частиц, вызванная преодолением сопротивления.

***Простейшей работой* является работа расширения идеального газа в цилиндре с поршнем (открытая система): $W = p \Delta V$.**

2. Энтальпия (H)

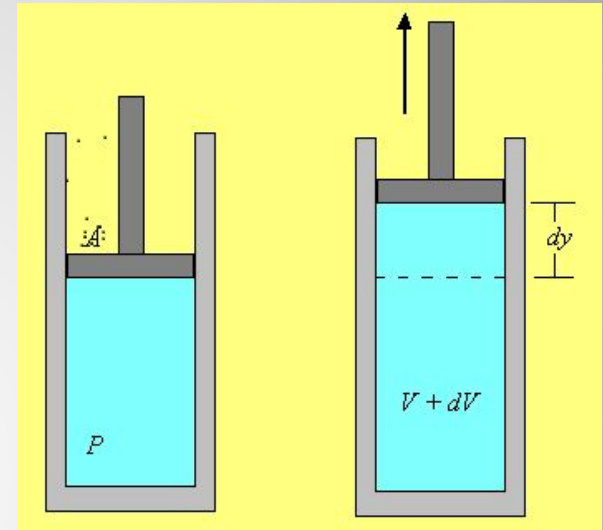
Энтальпия (от греч. entalpio - нагреваю) - это часть внутренней энергии системы, которая может совершить полезную работу.

Теплота расширения в изобарном процессе:

$W = p \cdot \Delta V$, где

ΔV - изменение объема системы,

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

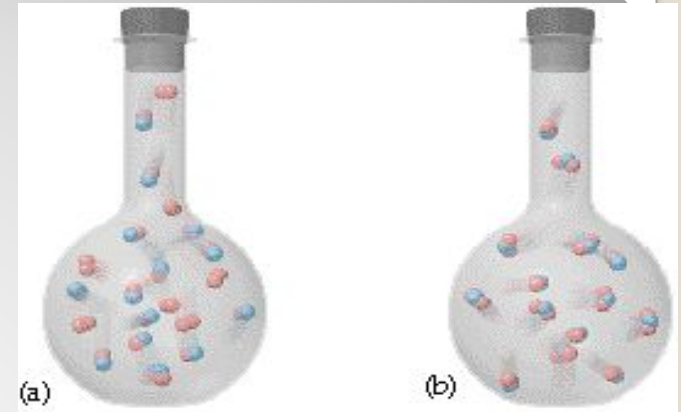


Энтальпия

(H): Абсолютное значение энтальпии измерить невозможно, поэтому измеряют ее приращение: $\Delta H_{\text{системы}} = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Энтропия (S)



Энтропия (S) характеризует связанную энергию. В реальных необратимых системах только часть энергии превращается в работу, другая часть энергии является как бы связанной. Мера неупорядоченности системы.

5. Свободная энергия Гиббса (G)

Энергия Гиббса (G) - это часть потенциальной энергии реагирующих веществ, которая может быть использована для осуществления полезной работы.

При протекании изобарно-изотермических процессов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

1. При $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, процесс протекает самопроизвольно только при высоких температурах.

2. При $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, процесс самопроизвольно не протекает ни при каких температурах.

3. При $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, процесс самопроизвольно протекает при любых температурах.

4. При $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, процесс самопроизвольно протекает только при низких температурах.

